

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-104827

(43)Date of publication of application : 24.04.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/004  
 C09D 5/00  
 C09D 5/26  
 G02B 5/20  
 G03F 7/11

(21)Application number : 08-281738

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 02.10.1996

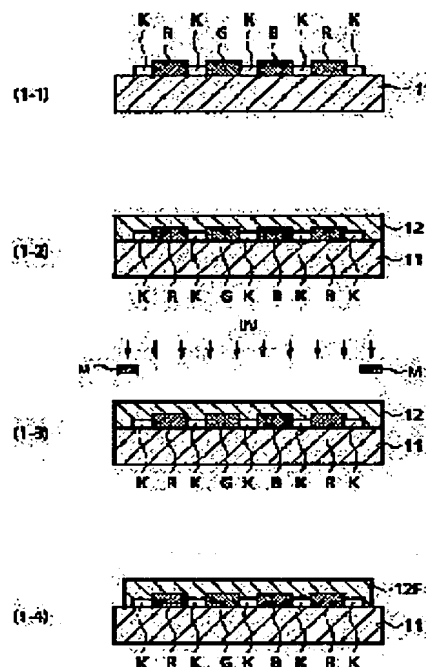
(72)Inventor : INOUE KOJI  
 IWASAKI MASAYUKI

#### (54) COATING LIQUID OF PHOTOSENSITIVE COLOR RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION OF MULTICOLORED IMAGE SHEET

##### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide such a coating liquid of a photosensitive color resin compsn. for formation of a protective layer that the surface state of the photosensitive color resin compsn. layer for formation of a protective layer formed on pixels by coating can be easily inspected, and to provide a method to easily produce a multilayered image sheet having a protective layer.

**SOLUTION:** This photosensitive multilayerd sheet has a photosensitive resin layer 12 formation of a protective layer on a supporting body 11, and the resin layer contains a dye which decolorizes by heat or light. In the production method of the multilayered image sheet, a pixel sheet having pixel groups R, G, B formed on the surface of a light-transmitting sheet-type supporting body 11 is prepared, and a coating liquid of photosensitive color resin compsn. is applied and dried on the pixel sheet. This coating liquid is prepared by dissolving a photosensitive resin compsn. and a dye which decolorizes by heat in an org. solvent. The photosensitive color resin compsn. layer 12 is exposed and heated so that the layer is further hardened and decolorized to form a protective layer 12F.



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3727733
[Date of registration]	07.10.2005
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-104827

(43)公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

F I

G 0 3 F 7/004

5 0 5

G 0 3 F 7/004

5 0 5

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

Z

5/26

5/26

G 0 2 B 5/20

1 0 1

G 0 2 B 5/20

1 0 1

G 0 3 F 7/11

5 0 1

G 0 3 F 7/11

5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平8-281738

(22)出願日 平成8年(1996)10月2日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 井上 浩治

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72)発明者 岩崎 政幸

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

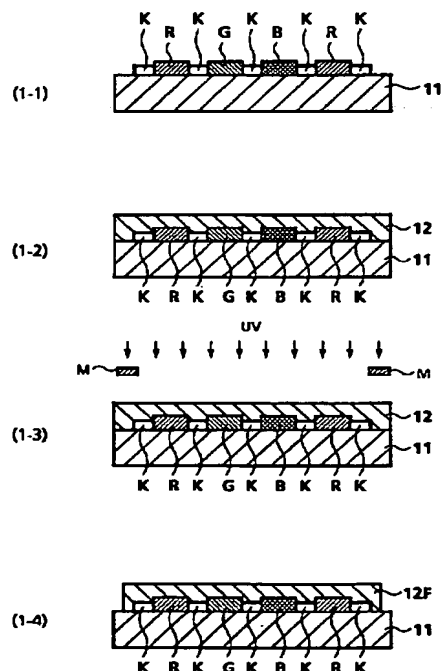
(74)代理人 弁理士 柳川 泰男

(54)【発明の名称】 感光性着色樹脂組成物塗布液及び多色画像シートの製造方法

(57)【要約】

【課題】 画素上に塗布により形成された保護層形成用の感光性着色樹脂組成物層の表面状態を簡便に検査することができる保護層形成用感光性着色樹脂組成物塗布液、及び保護層を有する多色画像シートを簡便に製造する方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に、熱または光により消色する色素を含有する保護層形成用感光性樹脂層が設けられた感光性多層シート；及び下記の工程からなる多色画像シートの製造方法：光透過性シート状支持体の表面に画素群が形成された画素シートを用意し；画素シート上に、熱により消色する色素及び感光性樹脂組成物を有機溶剤に溶解してなる感光性着色樹脂組成物塗布液を塗布、乾燥し；感光性着色樹脂組成物層を露光し；そして感光性着色樹脂組成物層を加熱してさらに硬化させると共にその着色を消失させることにより保護層を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱または光により消色する色素及び感光性樹脂組成物を有機溶剤に溶解してなる保護層形成用の感光性着色樹脂組成物塗布液。

【請求項2】 感光性着色樹脂組成物塗布液が、カラーフィルターの保護層形成用の塗布液である請求項1に記載の感光性着色樹脂組成物塗布液。

【請求項3】 熱により消色する色素が、200℃、1時間の加熱により消色する色素である請求項1に記載の感光性着色樹脂組成物塗布液。

【請求項4】 光により消色する色素が、100mj/cm<sup>2</sup>の放射エネルギーの光照射により消色する色素である請求項1に記載の感光性着色樹脂組成物塗布液。

【請求項5】 下記の工程からなる多色画像シートの製造方法：光透過性シート状支持体の表面に、それぞれ互いに異なる着色を持つ二種以上の微小の着色層からなり、かつ互いに隙間領域を介して位置する画素群が形成された画素シートを用意する工程；該画素シートの各画素の上面および各画素間の隙間領域に、熱により消色する色素及び感光性樹脂組成物を有機溶剤に溶解してなる保護層形成用の感光性着色樹脂組成物塗布液を塗布し、乾燥させて、感光性着色樹脂組成物層を形成する工程；感光性着色樹脂組成物層を露光する工程；そして感光性着色樹脂組成物層を加熱して感光性着色樹脂組成物層をさらに硬化させると共にその着色を消失させることにより保護層を形成する工程。

【請求項6】 画素群が、それぞれ赤、緑及び青に着色された三種の画素から構成されている請求項5に記載の多色画像シートの製造方法。

【請求項7】 着色層の隙間領域に、黒色樹脂層が形成されている請求項5に記載の多色画像シートの製造方法。

【請求項8】 下記の工程からなる多色画像シートの製造方法：光透過性シート状支持体の表面に、それぞれ互いに異なる着色を持つ二種以上の微小の着色層からなり、かつ互いに隙間領域を介して位置する画素群が形成された画素シートを用意する工程；該画素シートの各画素の上面および各画素間の隙間領域に、光により消色する色素及び感光性樹脂組成物を有機溶剤に溶解してなる保護層形成用の感光性着色樹脂組成物塗布液を塗布し、乾燥させて、感光性着色樹脂組成物層を形成する工程；感光性着色樹脂組成物層を露光すると共にその着色を消失させる工程；そして感光性着色樹脂組成物層を加熱して、感光性着色樹脂組成物層をさらに硬化させることにより保護層を形成する工程。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、保護層を有する多色画像シートの製造方法、及びその方法に有利に用いられる保護層形成用の感光性着色樹脂組成物塗布液に関す

る。特に、本発明の製造方法及び感光性着色樹脂組成物塗布液は、カラー液晶ディスプレイ等の作製に使用されるカラーフィルターの作成に特に好適に利用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】カラー液晶ディスプレイ等に用いられるカラーフィルターは、一般に、R、G、B（赤、緑、青）の各画素と、その間隙に表示コントラスト向上等の目的でブラックマトリックス（K）が形成された基本構成を有する。カラーフィルターのこれらのR、G、B、Kの上には、カラーフィルター表面の平坦性を改善するために、保護層が形成されている。通常、この保護層上に、透明電極、配向膜が順次形成されて得られるカラーフィルターを有する基板と、対向基板とがスペーサを介して貼り合わされ、これらの基板間に液晶が注入され、カラー液晶ディスプレイ用液晶セルが作製される。更に、この液晶セルの両側に位相差膜、偏光板が設置されて、カラー液晶ディスプレイが作製される。

【0003】上記保護層の平坦性の不均一（ムラ）は、基板間距離（ギャップ）の不均一につながることから、保護層の平坦性は液晶ディスプレイの表示ムラ等の表示特性に大きな影響を与える。この為、保護層表面の凹凸は、TFT-LCD（薄膜トランジスタ型液晶ディスプレイ）で±0.1μm以下、STN-LCD（超ねじれネマティック型液晶ディスプレイ）で±0.05μm以下の精度が要求される。

【0004】上記画素上の保護層は、従来からグラビア印刷で形成したり、保護層形成用塗布液を画素上に塗布し、画像用に露光して形成する方法が知られている。また最近、保護層形成用感光性樹脂層を画素上に転写する方法、あるいは転写後フォトリソグラフィによって形成する方法などの転写による保護層の形成方法も提案されている（特開平1-262502号公報、特開平4-115202号公報）。

【0005】このような保護層の表面の平坦性の評価は、画素上に形成された保護層にナトリウムランプ等の単色光を照射して、その干渉を観察することにより、あるいは一旦液晶ディスプレイまで組み立てた後、液晶ディスプレイにバックライトを当てて駆動させ、全面表示させてその表示ムラを観察することにより行なわれている。しかしながら、これらの保護層の表面の平滑性（平坦性）の評価は、いずれも高価な設備、煩雑な作業が必要であり、さらにナトリウムランプ等で保護層表面の干渉を観察する方法は、基板面に当てる光の方向でその干渉の状態が異なるため、極めて熟練した技術が要求されるとの問題がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、上記の問題を解決するため種々検討を行った。画素シート（保護層を持たないカラーフィルター）に保護層形成用塗布液

を塗布し、乾燥させた際、その塗布層の平滑性を、目視で簡便に検査できれば、上記の問題を解決することができる。しかしながら、保護層となるこの塗布層を可視光下で目視で観察した場合、塗布層の下にある色の異なる画素、ブラックマトリックスまで見えるため塗布層の平滑性を評価するのは不可能であり、前記のように熟練した技術が要求されるナトリウムランプ等により保護層表面の干渉を観察する方法、あるいは液晶ディスプレイまで組み立てて検査する方法が利用されていた。本発明者は、このような方法に代わる、簡便な方法を見いだすべく検討を重ね、本発明に到達したものである。

【0007】本発明の目的は、画素上、特にカラーフィルターの画素上、に塗布により形成された保護層形成用の感光性着色樹脂組成物層の表面状態を簡便に評価することができる保護層形成用の感光性着色樹脂組成物塗布液を提供することにある。また、本発明の目的は、上記感光性着色樹脂組成物塗布液を用いて、表面平滑性に優れた保護層を有する多色画像シートを簡便に製造する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱または光により消色する色素及び感光性樹脂組成物を有機溶剤に溶解してなる保護層形成用の感光性着色樹脂組成物塗布液にある。上記本発明の感光性着色樹脂組成物塗布液の好ましい態様は、下記の通りである。

- 1) 感光性着色樹脂組成物塗布液が、カラーフィルターの保護層形成用の塗布液である。
- 2) 熱により消色する色素が、200℃、1時間の加熱により消色する色素である。
- 3) 光により消色する色素が、100mj/cm<sup>2</sup>の放射エネルギーの光照射により（光の波長は365nmが好ましい）消色する色素である。
- 4) 感光性樹脂組成物が、アルカリ可溶性である。
- 5) 感光性樹脂組成物が、アルカリ可溶性バインダーポリマー、エチレン性不飽和二重結合を有する光の照射によって付加重合するモノマー及び光重合開始剤からなる。

【0009】上記本発明の保護層形成用感光性多層シートは、下記の多色画像シートの製造方法に有利に使用することができる。本発明は、下記の工程からなる多色画像シートの製造方法：光透過性シート状支持体の表面に、それぞれ互いに異なる着色を持つ二種以上の微小の着色層からなり、かつ互いに隙間領域を介して位置する画素群が形成された画素シートを用意する工程；該画素シートの各画素の上面および各画素間の隙間領域に、熱により消色する色素及び感光性樹脂組成物を有機溶剤に溶解してなる保護層形成用の感光性着色樹脂組成物塗布液を塗布し、乾燥させて、感光性着色樹脂組成物層を形成する工程；感光性着色樹脂組成物層を露光する工程；そして感光性着色樹脂組成物層を加熱して感光性着色樹

脂層をさらに硬化させると共にその着色を消失させることにより保護層を形成する工程；及び下記の工程からなる多色画像シートの製造方法：光透過性シート状支持体の表面に、それぞれ互いに異なる着色を持つ二種以上の微小の着色層からなり、かつ互いに隙間領域を介して位置する画素群が形成された画素シートを用意する工程；該画素シートの各画素の上面および各画素間の隙間領域に、光により消色する色素及び感光性樹脂組成物を有機溶剤に溶解してなる保護層形成用の感光性着色樹脂組成物塗布液を塗布し、乾燥させて、感光性着色樹脂組成物層を形成する工程；感光性着色樹脂組成物層を露光すると共にその着色を消失させる工程；そして感光性着色樹脂組成物層を加熱して、感光性着色樹脂組成物層をさらに硬化させることにより保護層を形成する工程；にある。

【0010】上記本発明の製造方法の好ましい態様は下記の通りである。

- 1) 画素群が、それぞれ赤、緑及び青に着色された三種の画素から構成されている。
- 2) 着色層の隙間領域に、黒色樹脂層（ブラックマトリックス）が形成されている。
- 3) 塗布により得られた保護層形成用感光性着色樹脂組成物層の表面の平滑性を目視で検査し、その平滑性が良好な感光性着色樹脂組成物層を選択し、その選択された感光性着色樹脂組成物層に対して、露光処理を行なう。
- 4) 感光性着色樹脂層の露光が、全面又は画像様（例、フォトマスクを介して）に行なわれ（好ましくは、画像様に行なわれ）、且つその後現像してから次の加熱が行なわれる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の保護層を有する多色画像シート（例、カラーフィルター）の製造方法、及びこの方法に有利に使用されるカラーフィルター等の画素群を保護するための保護層の形成に用いられる感光性着色樹脂組成物塗布液について詳しく説明する。本発明の保護層形成用の感光性着色樹脂組成物塗布液は、一般に、アルカリ可溶性バインダーポリマー、エチレン性不飽和二重結合を有する光の照射によって付加重合するモノマー、光重合開始剤からなる含有する感光性樹脂組成物、そして熱または光により消色する色素を有機溶剤に溶解したものである。上記塗布液を、カラーフィルター等の画素群の上に塗布し、乾燥することにより形成される感光性着色樹脂組成物層は、熱または光により消色する色素により着色されているので、感光性着色樹脂組成物層の表面の平滑性、膜厚ムラ、さらにハジキ等の塗膜欠陥を、通常の光源下（可視光源、黄色光源）で目視により容易に検査することができる。特に、膜厚ムラは、透過濃度計（例、マクベス透過濃度計）を用いてその濃度（光学濃度）を測定することにより正確に得られるので、膜厚ムラの管理を容易に行なうことができる。これ

は、従来のナトリウムランプ等による光の干渉を利用する方法では不可能なことである。

【0012】本発明の熱により消色する色素は、一般に、200℃、1時間の加熱により消色する色素を意味する。好ましくは、180℃、1時間で加熱により消色する色素である。このような色素は、通常、熱により分解、酸化等による構造変化を起こすか、あるいは熱により蒸発、昇華するものである。本発明では、消色した保護層は、ガラス基板上に、上記色素を含む保護層形成し、熱又は光で消色後その積層体の透過率を測定したとき、400～800nmの平行光線に対して90%以上の透過率を示すものであることが好ましい。加熱により熱分解を起こす色素の例としては、アイゼンマラカイトグリーン、マラカイトグリーン塩酸塩、アイゼンダイアモンドグリーン等のジアルキルアミノトリフェニルメタン系の染料を挙げることができる。また加熱により蒸発あるいは昇華する色素としては、オリエントオイルブラウン、メチルイエロー、スミカロンブリリアントブルーB、1, 3, 5-トリフェニルテトラゾリウムホルマザンを挙げることができる。

【0013】上記以外の色素として、染料便覧(有機合成化学協会編、丸善、昭和47年7月20日発行)に記載されている、昇華堅牢試験の耐汚染性の評価(180℃、1時間以下の条件)が1～3のものも使用することができる。このような例として、C.I. Disperse Yellow 8, 31, 72, C.I. Disperse Orange 1, 3, 20, 21, C.I. Disperse Red 15, 55, 60, 65, C.I. Disperse Violet 8, 23, 26, 37, C.I. Disperse Blue 20, 26, 55, 56, 72, 90, 91, 92, 106, C.I. Disperse Black 29, Diacellition Direct Black B M/D (三菱化成(株)製)、Sumikaron Violet RS (住友化学(株)製)、Dianix Fast Sky Blue B M/D (三菱化成(株)製)、Mike-ton Polyester Blue BCL, GRN (三井石油化学(株)製)、Kayaron Polyester Navy Blue GF (日本化薬(株)製)を挙げることができる。加熱装置の適性、環境汚染を考慮すると、前記の熱分解性の染料が好ましい。

【0014】上記光より消色する色素は、一般に、光(好ましくは紫外線)を100mj/cm<sup>2</sup>の放射エネルギーで照射した場合に消色する色素である。さらに、色素に波長365nmのUV光を100mj/cm<sup>2</sup>の放射エネルギーとなるように照射した時、分解等により消色(あるいは褪色)する色素であることが好ましい。上記波長365nmの光の100mj/cm<sup>2</sup>の放射エネルギーでの照射は、例えば、発光主波長365nmの紫外線ランプ(500W/cm)の真下60cmの位置に、色素2重量%含む保護層形成用感光性樹脂層を有する基板を置き、この条件で25秒間紫外線を照射した時の条件に相当する。このような色素としては、フォトレジストにおけるコントラスト向上層(CEL)の形成材料として使用さ

れる化合物を挙げることができる。その好ましい例としては、ジアリルニトロソ(GE社製のCEM)、第32回春期応用物理学会予行集、296頁(1985)や第33回春期応用物理学会予行集、314頁(1986)に記載の水溶性ジアゾニウム塩及びスチルバゾリウム塩を挙げることができ、更に、1-モルフォリノ-3-オクトキシ-4-ジアゾフェニルヘキサフルオロホスフェイト、2, 4-ビスイソブチル-1-イソプロピオキシフェニルカルバモイルフェニルジアゾヘキサフルオロホスフェイト及び3-ベンゾイル-7-メトキシクマリンを挙げることができる。

【0015】上記熱又は光より消色する色素は、保護層形成用感光性着色樹脂組成物層中に、0.5～10重量%含有していることが好ましい。含有量が0.5重量%未満の場合、得られる保護層の光学濃度が低過ぎて、表面の平滑性を評価することが困難であり、10重量%を超えると保護層の硬度、耐薬品性等の物性が低下し、好ましくない。更に0.5～5重量%が好ましい。また保護層形成用感光性着色樹脂組成物層の層厚は、0.5～10μmが好ましく、特に1～5μmが好ましい。保護層も同様な層厚となる。

【0016】上記感光性樹脂組成物を構成するアルカリ可溶性バインダーポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するポリマー、例えば、特開昭59-44615号公報、特公昭54-34327号公報、特公昭58-12577号公報、特公昭54-25957号公報、特開昭59-53836号公報、及び特開昭59-71048号公報に記載されているようなメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等を挙げることができる。また側鎖にカルボン酸基を有するセルローズ誘導体も挙げることができる。この他に水酸基を有するポリマーに環状酸無水物を付加したものも好ましく使用することができる。特に、米国特許第4139391号明細書に記載のベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸の共重合体やベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸と他のモノマーとの多元共重合体を挙げることができる。

【0017】アルカリ可溶性バインダーポリマーは、30～400mg KOH/gの範囲の酸価と1000～300000の範囲の重量平均分子量を有するものを選択して使用される。

【0018】以上の他に、種々の性能、例えば硬化膜の強度を改良するために、現像性等に悪影響を与えない範囲で、アルカリ不溶性のポリマーを添加することができる。これらのポリマーとしてはアルコール可溶性ナイロンあるいはエポキシ樹脂が挙げることができる。

【0019】感光性樹脂組成物の全固形分に対するバインダーの含有量は、10～95重量%で、さらに20～

90重量%が好ましい。10重量%未満では感光性着色樹脂層の粘着性が高すぎ、95重量%を超えると形成される層の強度及び光感度の点で劣る。

【0020】上記光重合開始剤としては、米国特許第2367660号明細書に開示されているビシナルポリケタルドニル化合物、米国特許第2448828号明細書に記載されているアシロインエーテル化合物、米国特許第2722512号明細書に記載の $\alpha$ -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3046127号明細書及び同第2951758号明細書に記載の多核キノン化合物、米国特許第3549367号明細書に記載のトリアリールイミダゾール二量体とp-アミノケトンの組合せ、特公昭51-48516号公報に記載のベンゾチアゾール化合物とトリハロメチル-s-トリアジン化合物、米国特許第4239850号明細書に記載されているトリハロメチル-s-トリアジン化合物、米国特許第4212976号明細書に記載されているトリハロメチルオキサジアゾール化合物等を挙げることができる。特に、トリハロメチル-s-トリアジン、トリハロメチルオキサジアゾール及びトリアリールイミダゾール二量体が好ましい。感光性樹脂組成物は、全固形分に対する光重合開始剤の含有量は、0.5~20重量%が一般的で、1~15重量%が好ましい。0.5重量%未満では光感度や画像の強度が低く、20重量%を超えて添加しても性能向上への効果が認められない。

【0021】上記エチレン性不飽和二重結合を有する光の照射によって付加重合するモノマーとしては、分子中に少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し沸点が常圧で100℃以上の化合物を挙げることができる。ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びフェノキシエチル(メタ)アクリレートなどの単官能アクリレートや単官能メタクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロバントリアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロバントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)シアヌレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパンやグリセリン等の多官能アルコールにエチレンオキシドにプロピレンオキシドを付加した後(メタ)アクリレート化したものの等の多官能アクリレートや多官能メタ

クリレートを挙げることができる。さらに特公昭48-41708号公報、特公昭50-6034号公報及び特開昭51-37193号公報に記載されているウレタンアクリレート類；特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報及び特公昭52-30490号公報に記載されているポリエステルアクリレート類；エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能アクリレートやメタクリレートを挙げることができる。これらの中で、トリメチロールプロバントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートが好ましい。エチレン性不飽和二重結合を有する光の照射によって付加重合するモノマーは単独でも、2種類以上を混合して用いても良く、その感光性樹脂組成物の全固形分に対する含有量は5~50重量%が一般的で、10~40重量%が好ましい。5重量%未満では光感度や層の強度が低下し、50重量%を超えると感光性樹脂層の粘着性が過剰になり好ましくない。

【0022】上記感光性樹脂組成物は、上記成分の他に、更に熱重合防止剤を含むことが好ましい。熱重合防止剤の例としては、ハイドロキノ、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノ、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンズイミダゾール、フェノチアジン等が挙げられる。

【0023】さらに組成物には必要に応じて公知の添加剤、例えば可塑剤、界面活性剤、溶剤等を添加することができる。

【0024】上記感光性樹脂組成物及び消色性の色素を、有機溶剤に溶解することにより、本発明の保護層形成用の感光性着色樹脂組成物塗布液を得ることができる。有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、 $\epsilon$ -カプロラクタム、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。これらの中で、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチ

ルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、乳酸エチル及び乳酸メチルが好ましい。有機溶剤の含有量は、塗布液の5～90重量%が一般的で、10～80重量%が好ましい。

【0025】本発明の多色画像シートの製造方法は、例えば下記のように行なうことができる。図1を参照しながら詳しく説明する。図1の(1-1)に、保護層が設けられていないブラックマトリックスを有する多色画像シート(画素シート)を示す。光透過性シート状支持体11の表面に、赤、緑、青の画素(順にR、G、B)からなる微小の着色層の画素からなり、かつ互いに隙間領域を介して位置する画素群を形成し、かつその隙間領域に黒色樹脂層(ブラックマトリックス)Kが形成されている。上記微小の着色層の画素は一般に上記のように形成されるが、それぞれ互いに異なる着色を持つ二種でも良く、四種以上でも良い。また黒色樹脂層は、形成されていなくても良い。上記光透過性シート状支持体は、表面に酸化珪素皮膜を有するソーダガラス板、低膨張ガラス板、ノンアルカリガラス板、石英ガラス板等の公知のガラス板あるいはプラスチックフィルムが用いられる。上記赤、緑、青の各画素の形成は、一般に、赤画素用の感光性赤色樹脂層を有する転写シートを基板表面に転写し、画像露光、現像して赤の画素を形成し、緑、青の画素のついても同様にして各画素を形成することにより行なわれる。あるいは各画素の感光性樹脂層の形成を転写シートを使用せず、画素の形成用の感光性樹脂塗布液を塗布乾燥して形成しても良いし、また印刷インキを用いる方法や、光硬化性物質を含むゼラチンのパターンを染色する方法等の公知の画素形成方法により作成されて

ものでも良い。尚、転写シートを使用する場合、支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層、中間層及び感光性着色樹脂層とがこの順に設けられたものが好ましい(アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層、中間層については、特開平7-28236号公報に記載されている)。赤、緑、青の三種の画素を配置する場合は、モザイク型、トライアングル型、ストライプ型、4画素配置型等どのような配置であっても良い。

【0026】(1)上記画素シートの各画素(R、G、B)の上面及び各画素間の黒色樹脂層(K)の上(通常、各画素、黒色樹脂層を含む全面)に、本発明の保護層形成用の感光性着色樹脂組成物塗布液を塗布し、乾燥させる。得られる感光性着色樹脂組成物層12が設けられた画素シートを、図1の(1-2)に示す。上記塗布後の乾燥は、一般に70～150℃(好ましくは80～120℃)で、1～30分(好ましくは2～10分)の条件で行なわれる。塗布に使用される塗布機としては、例えばスピンコーター、ロールコーター、バーコーター及びスクリーン印刷機等を挙げることができる。

(2)上記画素シートの感光性着色樹脂組成物層12の

表面の平滑性を目視で検査し、その平滑性が良好な感光性着色樹脂組成物層を有する画素シートを選択する。

(3)ついでフォトマスクMを介して、感光性着色樹脂組成物層12が、紫外線照射される(図1の(1-3))。通常、この後の現像により画素領域以外の領域(フォトマスクの領域)、例えばシートの外周側、は保護層が残らないように除去される。しかしながら、この露光工程において、フォトマスクMを用いず、保護層形成用感光性着色樹脂層を全面露光しても良い。その際は、例えば、上記フォトマスクMの領域に相当するシートの外周側以外の領域にのみ、保護層形成用感光性着色樹脂層を設けても良い。本発明では、上記のように画素領域以外の領域(フォトマスクの領域)に保護層を設けないことが好ましい。即ち、シートの外周側等に保護層が残っているとディスプレイに組み立てる際のシール剤の接着性等に悪影響を与える場合があったり、引き出し電極(フレキシ電極)を再設置した場合に膜剥れが発生することがあり、上記のように保護層を選択的に設けることが好ましい。

(4)露光された保護層形成用の感光性着色樹脂組成物層を、現像する。そして保護層形成用の感光性着色樹脂組成物層を加熱して、さらに硬化させる(未反応の二重結合を反応させる)と共に感光性樹脂層の着色を消色させることにより保護層12Fを形成する(図1の(1-4))。感光性樹脂に含まれる色素が、光により消色するもの場合は、通常前記露光時に消色するが、消色しない場合は、更に露光処理を行なう。上記感光性着色樹脂組成物層の加熱は、一般に120～250℃で、10～300分間行ない、その未硬化部分あるいは未反応成分を硬化させる。

【0027】本発明の多色画像シートの製造方法の(1-3)の工程では、上記保護層形成用感光性着色樹脂組成物層に、フォトマスクを介して光が照射され露光される。上記露光に使用される光源は、遮光性の感光性樹脂層の感光性に依じて選択される。例えば、超高圧水銀灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、アルゴンレーザー等の公知の光源を使用することができる。特開平6-59119号公報に記載のように、400nm以上の波長の光透過率が2%以下である光学フィルター等を併用しても良い。

【0028】上記露光された感光性着色樹脂組成物層の現像液としては、アルカリ性物質の希薄水溶液を使用するが、さらに、水と混和性の有機溶剤を少量添加したものをを用いても良い。適当なアルカリ性物質としては、アルカリ金属水酸化物類(例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム)、アルカリ金属炭酸塩類(例、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム)、アルカリ金属重炭酸塩類(例、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム)、アルカリ金属ケイ酸塩類(例、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム)、アルカリ金属メタケイ酸塩類(例、メタケイ酸ナ



トリウム、メタケイ酸カリウム)、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類(例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド)または磷酸三ナトリウムを挙げることができる。アルカリ性物質の濃度は、0.01重量%~30重量%であり、pHは8~14が好ましい。

【0029】上記水と混和性のある適当な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリドンを挙げることができる。水と混和性の有機溶剤の濃度は、0.1~30重量%が一般的である。

【0030】現像液には、さらに公知の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の濃度は0.01~10重量%が好ましい。

【0031】現像液は、浴液としても、あるいは噴霧液としても用いることができる。現像液の温度は、通常室温付近から40℃の範囲が好ましい。現像処理の後に水洗工程を入れることも可能である。

【0032】現像工程の後、前記現像処理が行なわれる。即ち、露光により光硬化した感光性着色樹脂組成物層(以下、光硬化層と称する)を有する支持体を、電気炉、乾燥器等の中で加熱するか、または光硬化層に赤外線ランプを照射して加熱する。加熱の温度及び時間は、使用した重合性組成物の組成や形成された層の厚みに依存するが、一般に、充分な耐溶剤性、耐アルカリ性を獲得するのに、約120℃から約250℃の範囲で約10分から約300分間加熱することが好ましい。この処理により、感光性着色樹脂層が熱により消色する色素を含有している場合は、その色が消える。

【0033】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】

【実施例】

【実施例1】

<画素シートの作成>ガラス基板(厚さ1.1mm)の上に、黒色樹脂層形成用塗布液(カラーモザイクCK-2000、富士ハントエレクトロニクステクノロジー

\*(株)製)を、回転数1800rpmでスピナー塗布し、90℃、2分間乾燥させ、次いでポリビニルアルコール含有塗布液(CP、富士ハントエレクトロニクステクノロジー(株)製)を回転数200rpmでスピナー塗布し、90℃、2分間乾燥させた。これらの二層にフォトマスクを介して露光(露光量:400mJ/cm<sup>2</sup>)し、30℃の1重量%炭酸ナトリウム水溶液に1分間浸漬して現像を行ない、非露光部を除去した。そして、200℃、30分間加熱処理し、ガラス基板上に1.0μmの層厚の黒色樹脂層(ブラックマトリックス)を形成した。

【0035】次いで、黒色樹脂層を有するガラス基板上に、赤色画素形成用塗布液(カラーモザイクCR-2000、富士ハントエレクトロニクステクノロジー(株)製)を、回転数700rpmでスピナー塗布し、90℃、2分間乾燥させ、次いでポリビニルアルコール含有塗布液を上記と同様に塗布、乾燥し、これらの二層にフォトマスクを介して露光(露光量:50mJ/cm<sup>2</sup>)し、上記と同様に現像を行ない、非露光部を除去した。その後、200℃、30分間加熱処理し、ガラス基板上に2.0μmの層厚の赤色画素を形成した。次いで、黒色樹脂層、赤色画素を有するガラス基板上に、緑色画素形成用塗布液(カラーモザイクCG-2000、富士ハントエレクトロニクステクノロジー(株)製)を、回転数800rpmでスピナー塗布し、90℃、2分間乾燥させ、次いでポリビニルアルコール含有塗布液を上記と同様に塗布、乾燥しこれらの二層にフォトマスクを介して露光(露光量:100mJ/cm<sup>2</sup>)し、上記と同様に現像を行ない、非露光部を除去した。その後、200℃、30分間加熱処理し、ガラス基板上に2.0μmの層厚の緑色画素を形成した。さらに、黒色樹脂層、赤色画素、緑色画素を有するガラス基板上に、青色画素形成用塗布液(カラーモザイクCB-2000、富士ハントエレクトロニクステクノロジー(株)製)を、回転数800rpmでスピナー塗布し、90℃、2分間乾燥させ、次いでポリビニルアルコール含有塗布液を上記と同様に塗布、乾燥しこれらの二層にフォトマスクを介して露光(露光量:50mJ/cm<sup>2</sup>)し、上記と同様に現像を行ない、非露光部を除去した。その後、200℃、30分間加熱処理し、ガラス基板上に2.0μmの層厚の青色画素を形成した。これにより、画素シート(保護層を持たないカラーフィルター)を得た。

【0036】下記の保護層形成用の感光性着色樹脂組成物塗布液の材料を混合し、本発明の感光性着色樹脂組成物塗布液を調製した。

【0037】

<保護層形成用の感光性着色樹脂組成物塗布液の組成>

スチレン/無水マレイン酸共重合体のベンジルアミン変性物

(スチレン/無水マレイン酸=60/40(モル比)、

無水マレイン酸に等量のベンジルアミンを反応させたもの、

13	14
酸価=150mgKOH/g、重量平均分子量=1.3万)	14重量部
メガファックF-176	
(大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)	0.1重量部
ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.01重量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	11重量部
2-(p-ブトキシスチリル)-5-トリクロロメチル)-	
1,3,4-オキサジアゾール	0.5重量部
アイゼンマラカイトグリーン(保土ケ谷化学(株)製)	0.5重量部
メタノール	25重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	25重量部
メチルエチルケトン	25重量部

【0038】前記で得られた画素シートの画素及びブラックマトリックスの上に、上記感光性着色樹脂組成物塗布液を、回転数200rpmでスピンナー塗布し、90℃、2分間乾燥し、3μmの膜厚の感光性着色樹脂組成物層を形成した。得られた保護層用感光性着色樹脂組成物層は、マクベス濃度計(TD-504)で測定したところ1であった。黄色灯の下で、保護層形成用感光性着色樹脂組成物層の表面の塗布ムラに起因する平滑性を観察したところ、均一な色調を示し、感光性着色樹脂組成物層は良好な平滑性を有するものであることが確認された。またピンホール、ハジキ等の欠陥も見られなかった。

【0039】次に、アライメント露光機(MAP-1200、大日本スクリーン(株)製)を用いて、所定のフォトマスクを介して露光を行った(超高圧水銀灯(500W/cm)、照射距離60cm、照射時間25秒間;照射エネルギー100mJ/cm<sup>2</sup>)。その後、30℃の1重量%炭酸ナトリウム水溶液に1分間浸漬して現像を行\*

\*ない、非露光部を除去し、R、G、B各画素及びブラックマトリックス上に保護層形成用感光性着色樹脂組成物層を形成した。感光性着色樹脂組成物層が形成された画素を有するガラス基板を240℃のオーブンで60分間加熱し、感光性着色樹脂組成物層を十分に硬化させた。この加熱処理により、保護層形成用感光性樹脂層の着色は消え、無色の保護層を有するカラーフィルターを得た。尚、ガラス基板上に、上記と同様にして保護層形成し、その透過率を分光光度計(UV-240、(株)島津製作所製)を用いて測定したところ、400~800nmの平行光線に対して93~95%の透過率を示した。

【0040】[実施例2] 実施例1において、保護層形成用の感光性着色樹脂組成物塗布液として下記の組成のものを使用した以外は実施例1と同様にして保護層を有するカラーフィルターを得た。

【0041】

<保護層形成用の感光性着色樹脂層形成用塗布液の組成>

ジメチルマレイミドヘキシルメタクリレート/無水マレイン酸	
共重合体(ジメチルマレイミドメタクリレート/無水マレイン酸	
=60/40(モル比)、酸価=90mgKOH/g、	
重量平均分子量=1.3万)	13重量部
メガファックF-177	
(大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)	0.1重量部
ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.01重量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	11重量部
トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン	0.5重量部
アイゼンマラカイトグリーン(保土ケ谷化学(株)製)	0.5重量部
メタノール	25重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	25重量部
メチルエチルケトン	25重量部

【0042】実施例1と同様にして、露光前の画素シート上に形成された保護層用感光性着色樹脂組成物層について評価を行なった。感光性着色樹脂組成物層は、マクベス濃度計で測定したところ1であった。黄色灯の下で、保護層形成用感光性着色樹脂の表面の塗布ムラに起因する平滑性を観察したところ、均一な色調を示し、感光性着色樹脂組成物層は良好な平滑性を有するものであ

ることが確認された。またピンホール、ハジキ等の欠陥も見られなかった。また最終的に得られた、保護層は無色であった。尚、ガラス基板上に、上記と同様にして保護層形成し、その透過率を分光光度計(UV-240、(株)島津製作所製)を用いて測定したところ、400~800nmの平行光線に対して92~94%の透過率を示した。

【0043】

【発明の効果】本発明の保護層形成用の感光性着色樹脂組成物塗布液は、熱又は光により消色する色素を含んでいる。このため、画素上に形成した塗布層の状態でも、この保護層形成用感光性着色樹脂組成物の層は着色しており、通常の光源の光（可視光、黄色光等）でその表面の着色状態を目視で観察することにより、感光性着色樹脂組成物層の表面の平滑性、膜厚ムラを評価することができる。そして、この着色は、カラーフィルターの作製において行なわれる加熱処理あるいは露光処理により消色し、透明な保護層が得られるので問題とならない。従って、画素シート上に形成した保護層形成用の塗布層が表面の平滑性において不良であるか否かは、その塗布層を目視で観察することにより知ることができるため、従来行なっていた画素シート上に形成された保護層形成用の塗布層を、熟練を要するナトリウムランプによる光の干渉で評価する必要もないし、まして液晶ディスプレイまで組み立てて検査する必要もない。更に、上記塗布層＊

＊の膜厚ムラは、透過濃度計を用いてその濃度を測定することにより正確に得ることができるので、膜厚ムラの管理も容易である。これは、従来のナトリウムランプ等による光の干渉を利用する方法では不可能なことである。また、その着色を利用して感光性着色樹脂層の表面欠陥（ピンホール等）を容易に検出することも可能である。更に

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の多色画像シートの製造方法を説明するための図である。

【符号の説明】

11 光透過性シート状支持体

R 赤の画素

B 青の画素

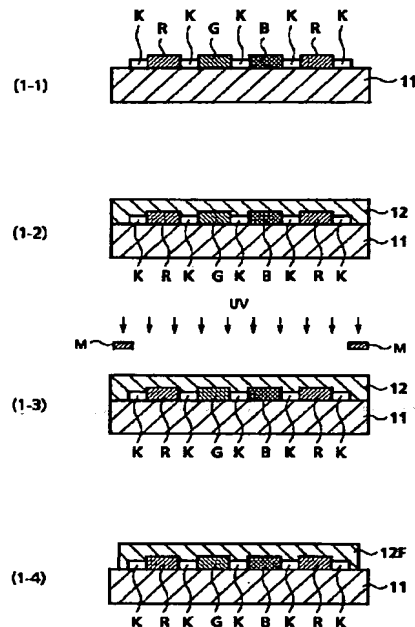
G 緑の画素

K 黒色樹脂層

12 保護層形成用感光性着色樹脂組成物層

12F 保護層

【図1】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**